

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-135824

⑤ Int. Cl.⁴G 03 C 1/72
G 03 F 7/08

識別記号

3 2 1
1 0 3

庁内整理番号

7267-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月18日

審査請求 有 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 フォトレジスト組成物

⑮ 特 願 昭61-257148

⑯ 出 願 昭61(1986)10月30日

優先権主張 ⑰ 1985年12月5日 ⑱ 米国(US) ⑲ 804869

⑳ 発 明 者 カオリン・エヌ・チオン

アメリカ合衆国10570, ニューヨーク州プレザントビル,
ヘリテイジドライブ46

㉑ 発 明 者 ミノーファイア・チヨウ

アメリカ合衆国10570, ニューヨーク州バクワグ, ベイアー
ードライブ(番地なし)㉒ 出 願 人 インターナショナル・
ビジネス・マシーン
ズ・コーポレーションアメリカ合衆国 10504, ニューヨーク州 アーモンク
(番地なし)㉓ 復代理人 弁理士 高木 千嘉
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 フォトレジスト組成物

2 特許請求の範囲

- 1) (a) 酸性度を低減化したポリアミン酸および
(b) ジアゾキノン増感剤からなるフォトレジスト組成物。
- 2) ポリアミン酸がポリアミン酸本来の酸性度の約10~40%を低減化したものである特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。
- 3) 酸性度を低減化したポリアミン酸が部分的にイミド化したポリアミン酸である特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。
- 4) ポリアミン酸が約20~40%のイミド化度までに部分的イミド化されている特許請求の範囲第3項記載のフォトレジスト組成物。
- 5) 酸性度を低減化したポリアミン酸がポリア

ミン酸と塩基性有機化合物の混合物である特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。

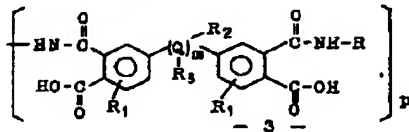
- 6) 酸性度を低減したポリアミン酸がポリアミン酸の遊離カルボン酸基の一部を有機塩基で中和したポリアミン酸である特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。
- 7) 有機塩基がトリエチルアミンである特許請求の範囲第6項記載のフォトレジスト組成物。
- 8) 酸性度を低減したポリアミン酸がポリアミン酸とそのエステル誘導体の混合物、ポリアミン酸とそのエステル誘導体の共重合体、およびそれらの混合物からなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。
- 9) ジアゾキノン感光剤が2,5,4-トリ[(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフ

タレニル)スルホニル-オキシ]-ベンゾフエノンである特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。

- 10) ジアゾキノン感光剤が4,8-ビス[(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレニル)スルホニル-オキシメチル]トリシクロ(5.2.1.0^{2,4})デカンである特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。

- 11) ジアゾキノン増感剤がフォトレジスト組成物中に約5~25重量%の濃度で配合されている特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。

- 12) ポリアミン酸が下記的一般式を有するものである特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。



- (c) その層の露光部分を除去するために、露光されたフォトレジストの現像液中での溶解速度を小さくして、その層をアルカリ性現像液中で現像する。

ことを包含するレジストマスクの製造方法。

- 15) ポリアミン酸がポリアミン酸本来の酸性度の約10~50%を低減化したものである特許請求の範囲第14項記載の方法。

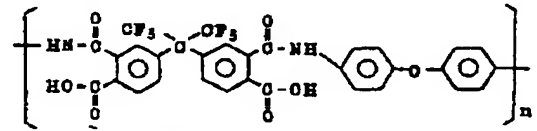
- 16) 酸性度を低減化したポリアミン酸が紫外線露光に先立つてポリアミン酸を部分的にイミド化することによつて製造される特許請求の範囲第14項記載の方法。

- 17) ポリアミン酸を約10~30%のイミド化度に部分イミド化する特許請求の範囲第14項記載の方法。

- 18) 酸性度を低減化したポリアミン酸がポリアミン酸と塩基性有機化合物の混合物である特

ここでQはOまたはO=O、Rは活性水素を持たない2価の芳香族または脂肪族基、R₁は水素または1ないし3個の炭素原子を含むアルキル基、そしてR₂およびR₃はH、CH₃、C_nH_{2n+1}(nは正整数)、およびCF₃から独立に選択されるものであり、mは0から1の整数、そしてpは正整数である。

- 19) ポリアミン酸が次の構造式を有するものである特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。



- 14(a) 酸性度を低減化したポリアミン酸とジアゾキノン増感剤からなる層を基板上にコーティングし、

- (b) その層を紫外線露光に像露光し、次いで

特許請求の範囲第14項記載の方法。

- 19) 酸性度を低減化したポリアミン酸がポリアミン酸の遊離カルボン酸基の一部を紫外線露光に先立つてトリエチルアミンで中和したポリアミン酸である特許請求の範囲第14項記載の方法。

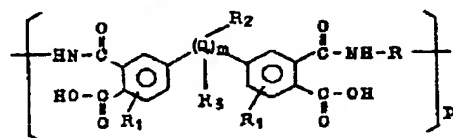
- 20) 酸性度を低減化したポリアミン酸が、ポリアミン酸とそのエステル誘導体との混合物、ポリアミン酸とそのエステル誘導体の共重合体、およびそれらの混合物からなる群から選択されたものである特許請求の範囲第14項記載の方法。

- 21) ジアゾキノン増感剤が2,3,4-トリ[(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレニル)スルホニル-オキシ]-ベンゾフエノンである特許請求の範囲第14項記載の方法。

22) ジアゾキノロン増感剤が4,8-ビス(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-1-ナフタレニル)スルホニルオキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンである特許請求の範囲第14項記載の方法。

23) ジアゾキノロン増感剤がフォトレジスト組成物中に約5~25重量%の濃度で含まれている特許請求の範囲第14項記載の方法。

24) ポリアミン酸が次の一般式を有する特許請求の範囲第14項記載の方法。



ここでQはCまたはC=O、Rは活性水素を有しない2個の芳香族または脂肪族基、R₁は水素または1ないし3個の炭素原子を含むアルキル基、そしてR₂およびR₃はH、CH₃、C_nH_{2n+1}

を基体とする感光性フォトレジストに関する。

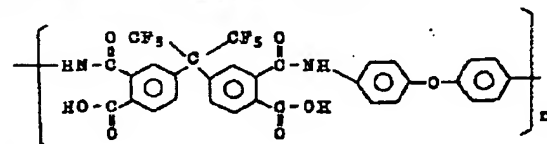
2 先行技術

フォトレジスト組成物はこの技術分野においてよく知られたものであつて、適当な波長の光に露光したときある種の溶剤(現像剤)へのその溶解速度が化学的に変化する溶液から沈積させたコーティングより成るものである。ネガティブおよびポジティブフォトレジストという名で、2種類のフォトレジストが知られている。ネガティブに動作するレジスト(negative acting resist)は、当初はその現像液に溶解する溶液であるが、次いで活性化輻射線に露光すると現像液に不溶性になり、潜在画像が見えるようになるものである。逆に、ポジティブに動作するレジスト(positive acting resist)では、活性化輻射線がレジストを現像液に可溶化させる。

ポジティブに動作するレジストはこの分野で

(nは正整数)およびCF₃から独立に選択され、mは0から1の整数、およびpは正整数である。

25) ポリアミン酸が次の構造式を有する特許請求の範囲第14項記載の方法。



26) 層を紫外線で像線露光し、露光後約100°~150℃で焼付けし、紫外線で全体露光して、現象した際にネガティブレジストを製造する特許請求の範囲第14項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

(発明の背景)

1 発明の属する分野

この発明はフォトレジストに関する。さらに詳しくはジアゾキノロンで増感したポリアミン酸

は公知であつて、一般的には、フィルム形成性基台体結合剤中に感光性化合物を含むものである。最もしばしば用いられる樹脂結合剤はアルカリに可溶性のフェノールホルムアルデヒド樹脂である。これらの材料はフェノールとホルムアルデヒドとを熱可塑性(ノボラック)重合体が形成される条件下で反応させた生成物である。ポジティブレジストは、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂に光反応性化合物、いわゆる増感剤、例えば4-または5-置換ジアゾキノロン(1,2)-ジアジド-スルホン酸エステルを含有させることによつて製造される。

先行技術においては、結合剤としてノボラック型樹脂を使用している前述のポジティブレジストは、最もしばしば、半導体製造における化学エッチング剤から基板を保護するためのマスクとして用いられている。そのような製造工程

においては、フォトレジストは半導体基板上に塗付され、それから画像化処理され、その可溶化部分を除去するために現像される。基体の表面上に残存しているレジスト残体は、次いで回路パターンを出現させるための基板露光部分の選択的エッチングを容易化するために保護マスクとして使用される。

基体のエッチングは、慣用の如く、化学処理によつて、あるいは乾式エッチング、例えばグロー放電により生成される化学的に活性なガス状のフルオロカーボン種(species)などを用いる反応性イオンエッチングによつて実施される。化学的エッチングは、エッチング剤の純度と組成を注意して調整しなければならないし、エッチング時間を薄膜のエッチングがアンダーまたはオーバーエッチングになるのを防止するために注意深く調整しなければならない、という欠

点がある。感光性ポリアミン酸がこれまでに基体上のレリーフパターンの形成のための技術として開示されている。例えば米国特許第4,451,551号明細書において、アミノ基と芳香族アジド基を有する化合物で光増感されたポリアミン酸を含有するコーティング膜が基板上に回転塗付され、紫外線露光に像機露光された後、非露光部分が現像溶液中で溶解され除去されて、ネガティブレリーフパターンが形成される。現像後、重合体レリーフパターンは耐熱性ポリイミドの前駆体であるので、150°~300℃での熱処理によつて耐熱性イミド重合体に転化される。その結果得られるレリーフパターンは、400℃に1時間加熱した場合にもゆがまないし、ドライエッチング耐性フォトレジストとして有用であることが開示されている。

光増感剤としてジアゾヤノン(1,2)-ジアジ

点を有する。反応性イオンエッチングは化学的エッチングの実際的な代替手段である。反応性イオンエッチングを用いた場合には、化学的エッチングに伴う調整問題が回避されるし、エッチング係数が最も精密な薄膜パターンに対する適当なプロセス制御を保證する。

反応性イオンエッチングに伴う問題のひとつは、多くのレジスト材料がその処理に損なわれることなく耐えることができず、基体に沿つて腐食されるか、またはガス状イオンとの反応によりおよび半導体基体の温度(典型的には約200℃)により多くのレジスト材料が流れ、その結果としてパターン解像度が損なわれることである。例えば、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂は120℃を超える温度で流動し始め、反応性イオンエッチングの間に発生するガス流が衝突したとき腐食する。

ドースルホン酸エステルを用いる、ポジティブ動作性のポリアミン酸を基体とするフォトレジスト組成物(polyamic acid based photoresist composition)を製造する試みがこれまでになされている。そのような試みは、フォトレジストシステムが普通現像剤として用いられているアルカリ性溶液中での現像時に高い溶解速度を示すので、成功しなかつた。その非常に大きい溶解速度は細い線の配置を得るための適切なプロセス制御を阻止してしまふのである。フォトレジスト中の増感剤濃度を、例えば約50重量%までに、増加することによつて溶解率を低減しようとする試みは、フォトレジストの光学密度を、紫外線のような幅射源が膜の厚み方向全てにわたつて実質的に透過できない程度までに増加させてしまふ。

したがつて、優良なパターン図形が得られる

ような紫外線露光に対して、ポリアミン酸の感光度を減少させることなく、アルカリ性現像液に対するジアゾキノンで増感したポリアミン酸を基体とするフォトレジストの溶解率を制御する必要性が、この技術において存在する。

〔発明の要約〕

ポリアミン酸を基体とする像様露光されたフォトレジストシステムの溶解速度を現像中においてフォトレジストのポリアミン酸成分の酸性度をフォトレジストの像様露光に先立つて減少させることによつて、レジスト製造工程において有用な水準まで、制御できることが今や見出された。

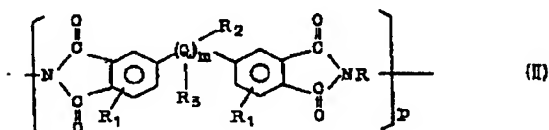
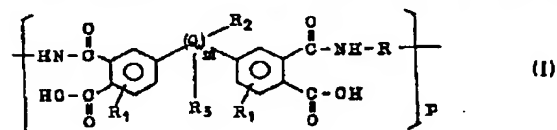
その本来値の約10~40%まで、そして好ましくは約10~30%までポリアミン酸の酸性度を減少させることによつて、アルカリ性現像液中における像様露光済みのフォトレジストの溶

解速度は、現像液中の酸性度低減ポリアミン酸の低減した溶解速度のために、所望の範囲に調整された現像速度を得るように制御される。

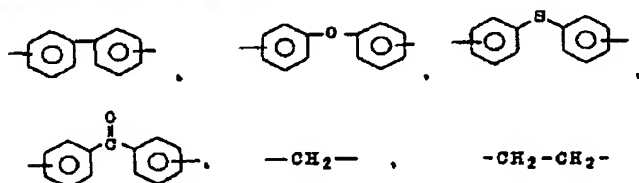
低減された酸性度のポリアミン酸から調製されるフォトレジストは、優れた熱的安定性を有する。すなわち、レジスト中の画像は250~300℃程度の温度でも寸法変化あるいはゆがみをほとんど、または全く起さないし、かつ実質的にレジスト形状を腐食することなく、フッ素化合物反応性イオンエッチングによる乾式エッチングを実施できる。

〔好適な実施態様の説明〕

この発明のフォトレジスト組成物の製造に使用されるポリアミン酸は次の一般式を有する。



ここでQはOまたは-C=O、Rは活性水素を持たない2価の芳香族または脂肪族基である。2価の基Rには、例えば



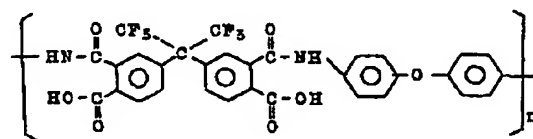
が含まれる。

R₁は水素または1~3個の炭素原子を含むアルキル基である。

R₂およびR₃は、H、CH₃、C_nH_{2n+1}（nは正の整数）およびCF₃から独立して選択される。mは0から1の整数、そしてpは正整数である。

構造式(I)で表わされるポリアミン酸、またはその官能性誘導体は、150°~300°に加熱されると、次の構造式で表わされるようなイミド環を有する熱的に安定なポリイミドに転化する。

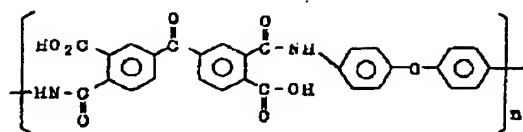
この発明のフォトレジスト組成物の製造に有用なポリアミン酸は市販品として入手することができる。例えば、次の構造式を有するポリアミン酸が、デュポン社からPI2566という名で市販されている。



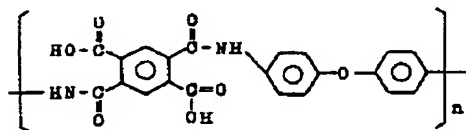
ここでnはポリアミン酸の分子量が20000となる正整数である。

この発明のフォトレジスト組成物の製造に有用な、別の市販品として入手することができるポリアミン酸には、デュポン社か

ら販売されている次の構造式を有するPI 2550、



および次の構造式を有するPI 5878が含まれる。



ここでnは正整数である。

ポリアミン酸の酸性度は、さまざまな手段でポリアミン酸の本来的酸性度の約10~30%まで減ずることができる。それらの手段には、部分的イミド化や、フォトレジスト組成物中へのアルカリ性有機反応剤の加入、有機塩基を用いたポリアミン酸の遊離カルボン酸基の部分的中

が起こるので、避けるなければならない。

アルカリ反応剤を用いたポリアミン酸の酸性度の低減化は、イミダゾールやトリエチルアミンのような有機アルカリ性化合物をフォトレジスト溶液中に、該溶液中に溶解しているポリアミン酸の重量に対して約1~10%の濃度で溶解させることによつて行なうことができる。

ポリアミン酸の遊離カルボン酸基の部分的中和は、ポリアミン酸をフォトレジスト溶液中に加入する前に、トリエチルアミンのようなアミン化合物の如き塩基性有機化合物の1当量を1当量のポリアミン酸と反応させることによつて行なうことができる。

フォトレジスト組成物のポリアミン酸成分の酸性度低減化はまた、フォトレジスト溶液中の非変成ポリアミン酸を、ポリアミン酸とポリアミン酸のエステル誘導体の混合物、またはポリ

和、またはポリアミン酸およびそのエステル誘導体の混合物もしくは該酸とそのエステルの共重合体の使用が含まれる。

好ましくは約10~30%のレベルのポリアミン酸の部分イミド化は、ポリアミン酸をペースとしたフォトレジスト溶液を半導体基板上にデポジットするコーティング工程の間に実施される。すなわち、ポリアミン酸基剤フォトレジスト溶液を半導体基板上に塗布した後、その基板を約85~95℃の温度で約15~30分間加熱して、ポリアミン酸の約10~20%のイミド化を執行する。

より高温ではポリアミン酸のより高い割合のイミド化が起こる(例えば120℃では35%のイミド化が起こる)けれども、100℃より高い温度は、そのような温度ではフォトレジスト溶液中に溶解しているジアゾキノン増感剤の劣化

アミン酸とそのエステル誘導体の共重合体で置換することによつても実現することができる。その場合、フォトレジスト溶液中のポリアミン酸の固型物としての含有量は、その共重合体誘導体エステルに対するポリアミン酸の割合が5:1~3:7からなるものとされる。

半導体基板コーティング用フォトレジスト溶液を製造するために、酸性度が低減されたポリアミン酸をポリアミン酸用溶剤に約10~20重量%、そして好ましくは約14~18重量%の固型物濃度で溶解される。適当な溶媒には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホニド、およびジメチルイミダゾリジノンのような極性溶媒がある。それらは単独でも、その混合物としても使用できる。

ジアゾキノン増感剤として、2,3,4-トリ(6

-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレニル)スルホニル-オキシ}-ベンゾフェノン、4,8ビス{(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-1-ナフタレニル)スルホニル-オキシメチル}トリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン、ジアゾナフトキノン、そして米国特許第3,046,118号、同第3,046,121号、同第3,106,465号、同第3,201,239号、および同第3,666,473号明細書に開示されている2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1-オキソ-2-ジアゾ-ナフトキノン-5-スルホン酸エステルのような1,2-ジアゾ-ナフタレン-5-スルホネート型のもも使用することができる。

酸性度を低減化したポリアミン酸と組合せて使用するジアゾキノン増感剤の量は、酸性度を低減化したポリアミン酸の約5~25重量%の濃度範囲で用いられる。この発明のフォトレジ

スチレン増感剤に反応を起こさせる輻射線に露光される。慎用的に、365~436ナノメートルの波長のものである活性光線が用いられる。同様にX線、イオンビームおよび電子ビームのようないろいろな形の高エネルギー線も使用される。露光は、パターンマスクを通して行なわれるか、あるいは感光性レジスト層の表面に形付けた輻射線を直接照射することによつて行なわれる。パターンは、ポジティブフォトレジストを製造するためにレジストの露光領域を除去するアルカリ性現像液でフォトレジスト層を処理することによつて基体部分を露出させてフォトレジスト層内に現像される。照射されたフォトレジスト膜は、コーティングされた基体を、水酸化カリウム、リン酸水素ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウムおよびその混合物を基体とするアルカリ性現像液に、一般的には約

ト溶液中に加入されたジアゾキノン増感剤の量が実質的に25%を超えた場合には、アルカリ性現像液中での露光済フォトレジスト組成物の溶解速度が細い溶解像度のレジスト画像を製造するためにはあまりに速すぎてしまう。

レジストマスクの形成操作において、光増感性の酸性度を低減化したポリアミン酸は、フォトレジストとして用いるために所望の半導体基板上に溶液でキャストまたは回転塗付される。フォトレジストは約1~5μm厚さの薄膜として基板上にデポジットされる。部分的イミド化がポリアミン酸の酸性度低減化手段として選択される場合には、デポジットされた膜を約85~95℃で約30~60分間加熱する。別の方法としては、キャストフィルムが溶媒を蒸発させるために85~90℃で30分間加熱される。

乾燥したフォトレジスト膜はそれからジアゾ

1~3分間浸漬されることによつて現像される。

ネガティブフォトレジストを所望する場合には、フォトレジスト層は、露光露光後であつて現像以前において、約10~20分間約110~130℃で熱処理される。この熱処理後、フォトレジスト層は紫外線源に約60~120秒間全面露光(すなわちマスクなしで)され、それからアルカリ性現像液中で現像して、ネガティブフォトレジストが得られる。

この発明を下記の実施例によつて詳しく説明するが、この発明は実施例の細部に限定されるものではない。

例 1

分子量20,000のポリアミン酸であるPI2566を17重量%、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)50重量%および2-エトキシエタノール50重量%からなる溶媒混合物に溶解してフォトレ

ジスト組成物を製造した。

ジアゾキノン増感剤の2,3,4-トリ〔(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキノ-ナフタレニル)スルホニル-オキシ〕-ベンゾキノンがポリアミン酸溶液中に14重量%の濃度で加えられた。50/50 NMP/エトキシエタノール溶剤中に溶剤1部に対して上記の如く製造したポリアミン酸溶液2.5部の割合で希釈した溶液を、アミノプロピルトリエトキシシランで接着性向上処理をした熱的に生成させた二酸化ケイ素層を有するシリコンウェハーの表面に、5000回転/分の回転コーティング法で塗付する。ウェハーに被覆されたフォトレジストは95℃で25分間予備加熱して、ポリアミン酸を部分的に20%イミド化度程度にイミド化した。厚さ2μmの部分的イミド化フォトレジスト層は、パターンマスクを通して300ワットの出力で365ナ

ノメートルの波長の光線で60秒間、化学活性線に曝露された。

露光されたポジティブフォトレジスト膜は、0.23N KOH現像液で現像された。4μmの線-空間図形を良好な線部規定度でフォトレジスト膜上に解像するためには、約150秒の現像時間が必要であつた。

例 II

ジアゾキノン感光剤の濃度を10重量%として例Iの製法を繰返した。そしてポリアミン酸溶液の希釈を行わずに、3000回転/分で回転コーティングを行なつた。

露光されたポジティブフォトレジスト膜を0.40N KOH現像液中において現像した。45°傾斜を有する10μm厚さの膜上に50μmのバイアス(vias)を得るためには、80秒の現像時間が必要であつた。

このシステムの特有成分は前述したものであるが、この発明のシステムに影響を与え、価値を高める、あるいは言いかえればそれを改良する、多くの別の変形例が誘導されうる。そしてそれらはこの発明に包含されるべきものである。

この明細書中には変形例が示されてはいるけれども、この明細書の開示を就みとることで当業者には多くの変更やさらに分岐的に変更したものが思い付けられるだろう。そしてそれらもまた、この発明に包含されるものである。

特許出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

代理人 弁理士 高 木 千

第1頁の続き

②発 明 者	ウエイン・エム・モー ロウ	アメリカ合衆国12590, ニューヨーク州ウオツピンガーズ フォールズ, リディアドライブ10
②発 明 者	ナンシー・ウオード・ スナイダー	アメリカ合衆国12330, ニューヨーク州ニューバーグ, メ ドウストリート14